UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
Ecole Nationale des Sciences Appliquées
- Tétouan -

Année : 2010/2011

Travaux dirigés de Chimie

(Cristallographie)

Série N°2

Exercice I

Calculer les facteurs de structure pour les cristaux de modes P et F. conclure.

Exercice II

Dans le diagramme de diffraction x d'un cristal, il y a une reflexion pour un angle de 10°27' avec une anticathode de cuivre de longueur d'onde égale à 1.5418Å.

Avec une anti-cathode de molybdène on obtient la mêm reflexion pour un angle de 4°.48'.

Calculer la longueur d'onde des rayons x émis par l'anti-cathode de molybdène.

Exercice III

Dans un diagramme de diffraction x type **D.S**, les premières raies à partir du centre sont distantes de 2l = 58mm.

Déterminer la distance réticulaire des plans correspondants sachant que la longueur de la circonférence de la chambre est 240mm. On donne $\lambda cu = 1.5418$Å.

Sachant que le mode de réseau du cristal est F, déterminer le paramètre a de la maille.

Exercice IV

Indiquer dans chacun des empilements compacts **(C.F.C. et H.C)** et semi-compacts **(C.C).**

a/ le nombre et la position (coordonnées réduites) et la coordinence des atomes.

b/ le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques (dans les empilements CFC et HC) ;

et le nombre et la position des sites octaédrique dans le cas de **C.C.**

-Préciser s'il s'agit de sites réguliers ou déformés.

c/ calculer le rayon maximal des atomes qu'on peut insérer dans les sites octaédriques d'un réseau métallique compact CFC formé d'atomes de rayon r_M.

d/ calculer le rapport c/a du réseau hexagonal parfait.

e/ définir la compacité (τ) puis comparer la compacité des empilements C.F.C , H.C et C.C.

ETUSUP .com

Exercice V

Le cuivre métallique (Cu) se cristallise dans le système cubique dont le paramètre de maille a vaut 3.62Å.

1- Quel es le mode de réseau du cuivre, justifier votre réponse.

2- Représenter la maille du cristal, puis calculer le rayon métallique du cuivre r_{Cu}.

3- Quelle est la coordinence du cuivre dans cette structure.

4- Dessiner l'occupation des plans (010), (020), (220) et (111) ; puis calculer la densité surfacique des plans (010) et (020).

5- Indiquer dans une maille claire, la position des sites interstitiels existants ; puis calculer leur nombre par maille.

6- Déterminer la compacité τ du réseau cristallin.

On donne : Masse volumique du cuivre métallique : $\rho = 8{,}920 g/cm^3$
Masse molaire atomique du cuivre : Mcu = 63,55 g/mol
Constante d'Avogadro : $N = 6{,}02.10^{23} mol^{-1}$

Exercice VI :

Un composé ionique de formule AX présente une structure cubique.

Sachant que la coordinence des ions est égale à 4.

a- Déterminer le nombre de groupements formulaire par maille.

b- Décrire la structure cristalline de ce composé.

c- Calculer le valeur du rayon du cation A.

d- La valeur du rapport des rayons ioniques r+/R- est-elle satisfaisante ? Justifier votre réponse.

On donne : a = 5.41Å, la masse volumique $\rho = 4.084 g/cm^3$.

Rayon de l'anion = 1.84Å. Masses molaires : $M_A = 65.4 g/mol$, $M_X = 32.1 g/mol$.

****

ETUSUP .com

Série n° 2

Ex I :

* Facteur de structure $= F(h\,k\,l) \simeq I$

$$F(h\,k\,l) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

mode P :

$(0\,0\,0) \longrightarrow 1$ seule position $(x_i\ y_i\ z_i)$

$$F(h\,k\,l) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

- Il n'y a aucune condition sur les indices $h\,k\,l$.

$\Rightarrow$ tous les plans $(h\,k\,l)$ peuvent diffracter $(I \neq 0,\ F \neq 0)$

liste de plan $(h\,k\,l)$:

$(1\,0\,0)\quad (1\,1\,0)\quad (1\,1\,1)\quad (2\,0\,0)\quad (2\,1\,0)$

« mode I, $F(h\,k\,l) \neq 0$ $\quad h+k+l = 2n+1$

seuls les $h\,k\,l$ qui diffracte $h+k+l = 2n$

mode F :

$$(x\ y\ z) \longrightarrow \begin{array}{l} (x+\frac{1}{2}\quad y+\frac{1}{2}\quad z) \\ (x+\frac{1}{2}\quad y\quad z+\frac{1}{2}) \\ (x\quad y+\frac{1}{2}\quad z+\frac{1}{2}) \end{array}$$

$$F(h\,k\,l) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) + \sum_j f_j \exp 2\pi i$$

ETUSUP .com

$$+ \sum_j f_j \exp 2\pi i \left(h x_j + k\left(y_j + \tfrac{1}{2}\right) + l\left(z_j + \tfrac{1}{2}\right)\right)$$

$$F(hkl) = \left[\sum_j f_j \exp 2\pi i \left(h x_j + k y_j + l z_j \right)\right]$$

$$= \left[1 + \exp 2\pi i \left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \right.\right.$$

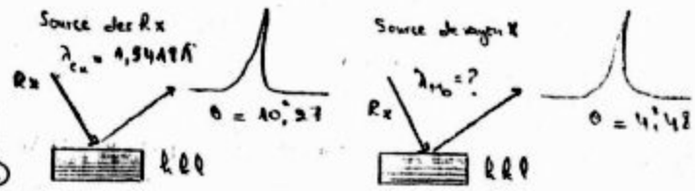
$F(hkl) = 0$ si $[\ldots] = 0$

$h\ k\ l$ tous impair $\neq 0$

pair $\neq 0$

sont de parité $\neq$

Ex 2 :



$$2\, d_{hkl} \sin\theta_1 = \lambda_{Cu} \quad (1)$$

$$2\, d_{hkl} \sin\theta_2 = \lambda_{Mo} \quad (2)$$

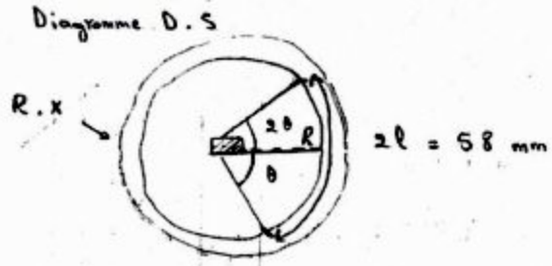
$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{\lambda_{Cu}}{\lambda_{Mo}} \Rightarrow \lambda_{Mo} = \frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1}\lambda_{Cu} \simeq 0{,}7\ A^\circ$$

Ex 3 :

d_{hkl} ?

$\lambda = 1{,}5418\ A^\circ$

$L = 240$ mm



$$2\, d \sin\theta = \lambda$$

$\uparrow$?

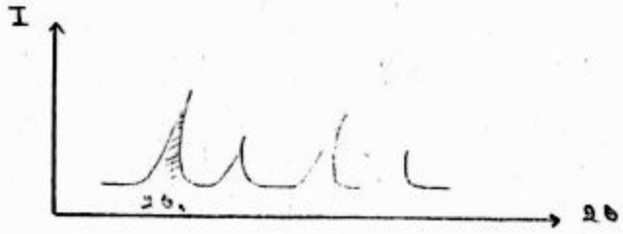
Circonférence de la chambre $L = 240$ mm

$L = 2\pi R \Rightarrow R = \dfrac{L}{2\pi}$

- de m̂ $2l = 4R\theta \rightarrow \theta = \dfrac{2l}{4R}$

$2\, d \sin\theta = \lambda \Rightarrow d = \dfrac{\lambda}{2\sin\theta} \rightarrow d \simeq 2{,}08\ A^\circ$

- Sachant que le mode est $\underline{\underline{F}}$



$d_{hkl} = 2{,}08\ A^\circ$

? $h\ k\ l$

$2\, d \sin\theta = \lambda$

$$\boxed{d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}}$$

ETUSUP .com

mode P	d	F
1 0 0	a	
1 1 0	$a/\sqrt{2}$	
* 1 1 1	$a/\sqrt{3}$	1 1 1
* 2 0 0	$a/2$	2 0 0
2 1 0	$a/\sqrt{5}$	
2 1 1	$a/\sqrt{6}$	
2 2 1 / 3 0 0	$\longrightarrow a/\sqrt{5}$	
3 1 0		
⋮		

le premier plan hkl qui diffracte est celui d'indice (111)

Dans le système cubique :

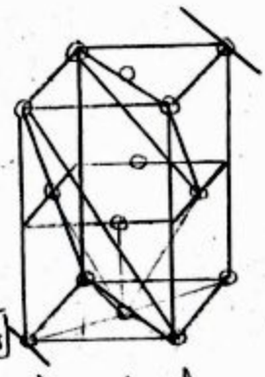
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow \boxed{a = d_{111}\sqrt{3}}$$

avec $d_{111} = 2{,}08\ \text{Å}$

$$\boxed{a \simeq 3{,}6\ \text{Å}}$$

Ex IV :

• C.F.C :



Maille C.F.C

- nombre d'atome / maille

• Un atome se trouvant au sommet de la maille compte $\boxed{1/8}$

• Un atome se trouvant au centre des faces de la maille compte $\boxed{1/2}$

nombre d'atome / maille : Z = nbre de motifs / maille

ou

nombre de groupements formulaires / maille

$$= 1 \times \boxed{\frac{1}{8}} + 6 \times \boxed{\frac{1}{2}} = 4 \text{ atome / maille}$$

• positions : (0 0 0) . (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Coordinence : = 12

b/ nombre de site [4]

= 8 × 1 = 8 site [4] / maille

- positions de site :

site (1) (1/4 1/4 1/4) (2) (3/4 1/4 1/4)

(3) (3/4 3/4 1/4) (4) (1/4 3/4 1/4)

(1/4 1/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

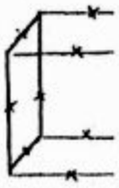
- site octaédriques :

[6] se trouvent au centre du cube et aux milieux des arêtes

ETUSUP .com

[illegible] / maille $= 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ site / maille

- positions : $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ $(1/2\ 0\ 0)$ $(0\ 1/2\ 0)$ $(0\ 0\ 1/2)$



sites [4]
[6] / régulier = arrêts sont égaux
si c'est l'inverse, il est déformé

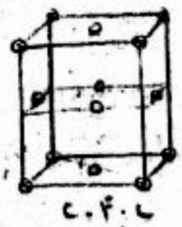
Dans les sites [4] et [6] sont reguliers

ETUSUP .com

c - Calcul de la capacité τ :

$$\tau = \frac{V_{atome}}{V_{maille}} \times 100 \quad \left(\begin{array}{c} \tau \text{ de remplissage} \\ \text{de la maille} \end{array} \right)$$

• C.F.C



C.F.C

$$\tau_{C.F.C} = \frac{Z \cdot V_{at}}{V_M} \times 100$$

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\tau_{C.F.C} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi a^3 \, 2\sqrt{2}}{4 \times 4^2 \times a^3}$$

$$2r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$= \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \times 100$$

$$\boxed{\tau_{C.F.C} \simeq 74\ \%}$$

→ 74 % de la maille est remplie

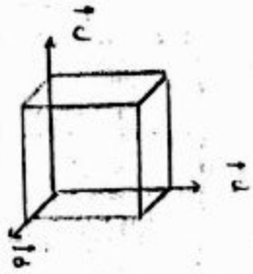
→ 26 % du vide.

H.C $\Rightarrow \tau_{H.C} \simeq 74\ \%$

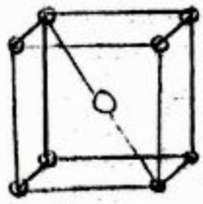
$$\tau_{H.C} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{H.C}}$$

$$\boxed{V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}$$

$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90$
$\gamma = 120°$



• Cas du C.C :



C.C

$$\tau_{C.C} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \quad \text{avec : } 2r = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\tau_{C.C} = 68\ \%$$

• capacité de ρ : nombre de motif par maille

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V_r}$$

Avogadro

Ex V.

1/ Cu (métal) → Système cubique $a = 3{,}62$ A°

mode de réseau ?

cubique : P, I, F
$Z = 1$, $Z = 2$, $Z = 4$

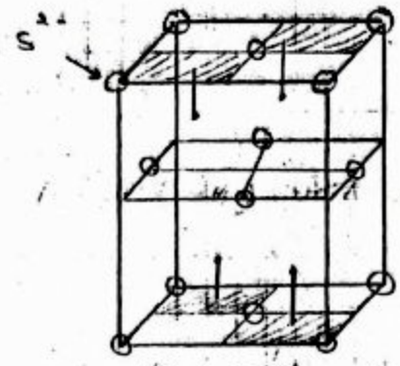
Pour cela il faut calculer le nbre de motifs / maille $= Z$?

c'est la condition de stabilité des structures type NaCl

3 - Structure type Z_nS (Z_n^{2+}, S^{2-})

Blende

- système cubique :
- S^{2-} : forme un C.F.C
- Z_n^{2+} : la moitié des sites tétraédrique de façon alternée



• Z_n^{2+}

o S^{2-}

Maille de Z_nS (blende)

- Coordinence : Z_n^{2+} [4] , S^{2-} [4]
- nbre de motifs / maille = Z .

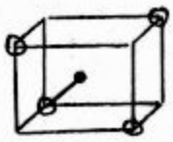
$$\begin{cases} Z_n^{2+} : 4 \times 1 = 4\ Z_n^{2+} / \text{maille} \\ S^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4\ S^{2-} / \text{maille} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ 4 Z_nS / maille . $\boxed{Z = 4}$

- Condition de Stabilité :

.. prenons le petit cube, d'arêtes $\frac{a}{2}$ occupé

① $R_x + r_M = \frac{a\sqrt{3}}{4}$



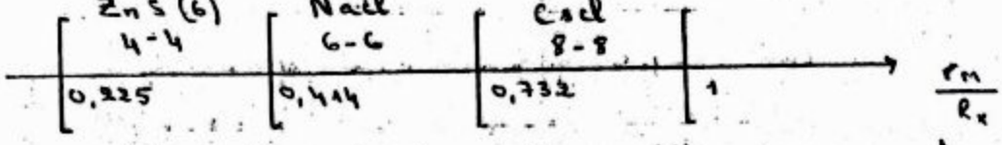
② $2R_x \leqslant \frac{a}{2}\sqrt{2}$

$R_x \leqslant \frac{a}{4}\sqrt{2} \Rightarrow \frac{R_x}{\sqrt{2}}\sqrt{3} \leqslant \frac{a}{4}\sqrt{3}$

$\Rightarrow \frac{R_x}{\sqrt{2}}\sqrt{3} \leqslant R_x + r_M$

$\frac{r_M}{R_x} \geqslant \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0{,}225$

or $\boxed{0{,}225 \leqslant \frac{r_M}{R_x} < 0{,}414}$



- Structure type Z_nS (Wurtzite) maille est Hexagonale

S^{2-} : H.C

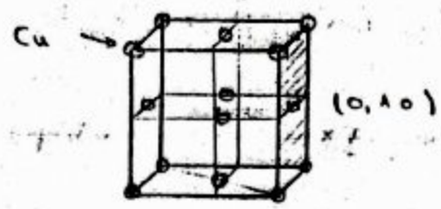
Z_n^{2+} : la moitié des plans de sites [4] alternée

ETUSUP .com

$d = 8,920 = \frac{m}{N.V} \Rightarrow \boxed{Z = \frac{d N V}{M}}$

$Z \simeq 4$ Donc il s'agit de mode F

2/ representer dans la maille du cuivre (Cu)



maille C.F.C du Cuivre

- Calcul du rayon métalliques de Cuivre r_{Cu}

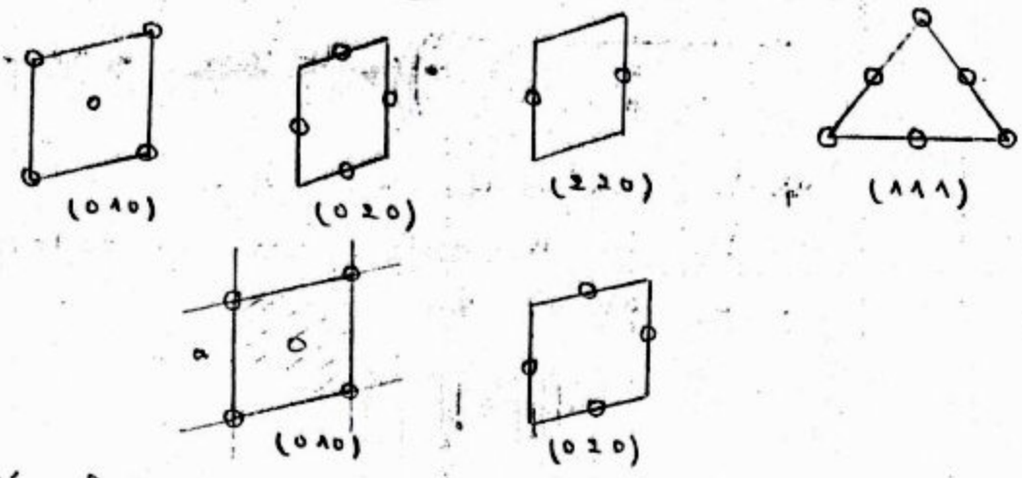
Les atomes de Cu sont tangentis suivant la diagonal d'une face:

$r_{Cu} = a\sqrt{2}$

$r_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \Rightarrow \boxed{r_{Cu} \simeq 1,27\ A^{\circ}}$

3/ Coordinence du Cu = 12

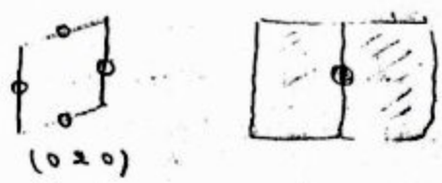
4/



- Densité surfacique ≡ nbre d'atome par unité de surface

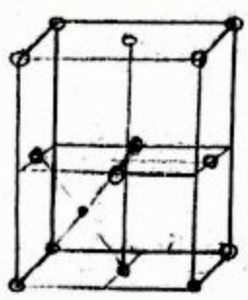
de le plan (0 1 0) $\Rightarrow 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$ at / a^2

$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ at} \rightarrow (3,62)^2 \\ x \rightarrow 1\ A^2 \end{array}\right) / d = \frac{2}{(3,62)^2}$



$4 \times \frac{1}{2} = 2$ at / a^2

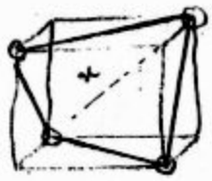
5 -



sites interstitiels

[4] [6]

ETUSUP .com



nbre [4] = 8

nbre [6] = 4

6 - Capacité de Cu

$\tau_a = \tau_{c.f.c} = 74\ \%$

Ex IV :

composé (AX) ionique cubique

A [4] : X [4]

A est un cation

X est un anion

a - nbre de motif / maille = Z ?

motif = AX

$d = \frac{Z . M_{AX}}{\mathcal{N} . V} \Rightarrow Z = \frac{d . N . V}{M_{AX}}$

b / description de la structure de AX

les coordinence 4 - 4
Z = 4 $\Rightarrow$ la structure de AX est de type ZnS (b)

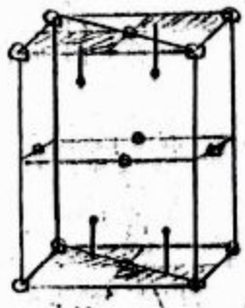
$\Rightarrow$ Les anions X forme un C.F.C

Les cations A occupent la moitié des sites [4] alternée

Soit la maille de AX

o : X^{2-}

• : A^{2+}

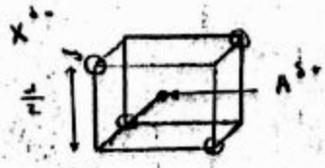


Maille du Cristal

AX

c - Calcul du rayon du cation $r_{A^{2+}}$?

prenons le petit cube d'arête $\frac{a}{2}$



tangente centre cation - Anion

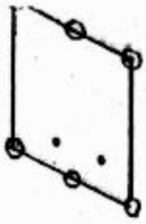
$r_{X^{2-}} + r_{A^{2+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$\boxed{r_{A^{2+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{X^{2-}}} \simeq 0,5\ A^{\circ}$

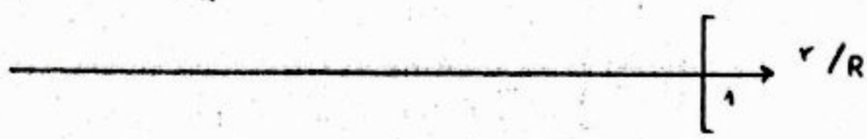
ETUSUP .com

(1 1 0)

$d_A - X = ?$ ← $\frac{a\sqrt{2}}{4}$



d - le rapport $\frac{r_{A^{3+}}}{r_{X^{3-}}}$



ETUSUP .com

ETUSUP.com

Programmation
Cours
Informatique
Optique
Chimie
Algébre
Corrigés
Mathématiques
Travaux Pratiques
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Diapo
Exercices
Livres
Contrôles Continus
Langues
MTU
Mécanique
Thermodynamique
Divers
Multimedia
Economie
Travaux Dirigés
Droit
Chimie Organique

et encore plus..